



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 172 335 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.7: C02F 1/44, C02F 1/72,
B01D 61/00

(21) Anmeldenummer: 01116516.4

(22) Anmeldetag: 07.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.07.2000 DE 10033686

(71) Anmelder:
• E.On Engineering GmbH
45896 Gelsenkirchen (DE)
• E.ON Kraftwerke GmbH
30457 Hannover (DE)

(72) Erfinder:
• Geissler, Klaus-Peter
06246 Bad Lauchstädt (DE)
• Nebauer, Günter
45768 Marl (DE)
• Schallert, Bernd Dr.
46348 Raesfeld (DE)

(74) Vertreter: Cohausz & Florack
Patentanwälte Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)

(54) Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysa-

tor unmittelbar vor einem Filter oder einem Membran-
element anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzu-
bereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/
oder dem Membranelement zusetzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Aufbereitung von Wasser unter Verwendung von Wasserstoffperoxid.

5 [0002] Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser zu voll entsalztem Wasser, beispielsweise in Kraftwerken, werden immer häufiger Umkehrosmoseanlagen zur Teilentsalzung eingesetzt. Dabei führen im Rohwasser enthaltene Mikroorganismen und makromolekulare Zusatzstoffe, wie sie als Flockungshilfsmittel für die Rohwasserreinigung eingesetzt werden, zur Verblockung der Trennmembranen und der üblicherweise vorgeschalteten Schutzfilter. Makromolekulare Flockungsmittel sind beispielsweise Polyelektrolyte auf der Basis von Polyacrylamid, Polyacrylat, Polyethy-

10 lenamin und Polyethylenoxid. Durch die Verblockung der Trennmembranen und Schutzfilter sinkt die Durchsatzleistung und die Trennwirkung verschlechtert sich. Diese Problematik ist beschrieben in VGB KraftwerksTechnik 8/99, 77-80.

15 [0003] Es ist bekannt, zur Entkeimung des Rohwassers Oxydationsmittel wie Natriumhypochlorit oder Chlordioxid anzuwenden. Diese Mittel dürfen jedoch nicht auf die Oberflächen von Membranelementen gelangen, da die oxidierende Wirkung zu einer Zerstörung der meist aus Polymerwerkstoffen bestehenden Membranen führt. Eine vorherige Entkeimung mit anschließender Reduzierung des Oxydationsmittels hat daher nur eine beschränkte Wirkung, da ein

einmal begonnenes biologisches Wachstum auf und zwischen den Membranen nicht mehr beeinflußt wird.

20 [0004] Außerdem stellen diese Oxydationsmittel und deren Reaktionsprodukte wie adsorbierbare organische Halogene (AOX) Wasserschadstoffe dar.

[0005] Es ist ferner bekannt, Wasserstoffperoxid in Kombination mit Silbersalzen dem Rohwasser in Umkehrosmoseanlagen zuzusetzen. Dabei treten jedoch bereits nach kurzer Behandlungsdauer Teilschädigungen der Umkehrosmosemembranen auf, so daß deren Trennwirkung verschlechtert und die Lebensdauer verringert wird.

25 [0006] Es ist auch versucht worden, zur Beseitigung der organischen Verschmutzungen saure, neutrale und alkalische, gegebenenfalls Tenside und Enzyme enthaltende Reinigungsmittel dem Rohwasserstrom zuzusetzen. Dies führt jedoch nur zu einer vorübergehenden Verbesserung der Durchsatzleistung. Fest haftende Ablagerungen, wie sie vor allem durch Flockungshilfsmittel hervorgerufen werden, können auf diese Weise nicht beseitigt werden.

30 [0007] Die DE 198 07 155 A1 betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser durch Kombination einer homogenen katalytischen Oxidation mittels Wasserstoffperoxid mit einem Membrantrennverfahren. Die Membran dient einer so genannten Nanofiltration, bei der als Permeat ein sogenanntes behandeltes Abwasser anfällt. Die DE 196 10 345 C1 betrifft einen Katalysator zur Oxidation von Abwasserunreinigungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Der Katalysator wird erhalten durch thermische Behandlung einer aus Kobalt, Nickel, Wolfram und Chrom bestehenden Masse, die gegebenenfalls weitere Metalle enthalten kann. Dieser Katalysator kann in Form von Draht, Blech, Spänen oder Pulver vorliegen.

35 [0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von Rohwasser bereitzustellen, mit dem Beläge aus organischen, makromolekularen im Rohwasser enthaltenen Verbindungen und/oder Biomasse auf Filtern und Trennmembranen von Filtern oder Membranelementen in einfacher Weise entfernt werden können. Ferner soll die Neubildung solcher Beläge verzögert oder ganz vermieden werden.

40 [0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filterelement oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator zusetzt.

45 [0010] Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der Katalysator in unmittelbarer Nähe zu den ansonsten bekannten Filtern und/oder Membranelementen angeordnet ist. Der Katalysator kann beispielsweise in Form eines Netzes oder eines Gitters um das Filterelement herum angeordnet sein. Im Falle einer Membrananlage sollte der Katalysator unmittelbar vor derselben angeordnet sein. In jedem Fall muß die Anordnung des Katalysators so erfolgen, daß am Ort der möglichen Verschmutzung ausreichend Hydroxylradikale bereitgestellt werden, um die erfindungsgemäß gewünschte Entfernung von Ablagerungen oder Vorbeugewirkung zu bewirken. Andererseits darf der Katalysator nicht direkt an der Membran anliegen, da sonst die freigesetzten Hydroxylradikale die Membran angreifen würden. Zur Definition der Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran soll beispielhaft eine Zeit von etwa 15 Sekunden herangezogen werden, die das zu behandelnde Material benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

50 [0011] Die erfindungsgemäß geeigneten Katalysatoren sind solche, die aus Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale freisetzen können wie Metallkatalysatoren. Erfindungsgemäß geeignete Metallkatalysatoren können Schwermetallkatalysatoren sein oder Katalysatoren aus Metalllegierungen. Ein geeigneter Katalysator besteht beispielsweise aus einer Co-W-Cr-Legierung, insbesondere 10 bis 60 Masse% Cobalt, 5 bis 50 Masse% Nickel, 5 bis 20 Masse% Wolfram und 5 bis 25 Masse% Chrom. Der Katalysator kann in Form eines Geflechts einer Maschenweite von etwa 5 mm vorliegen. Zur Erzielung der erfindungsgemäß gewünschten Wirkung wird dieses Geflecht über einen Filter in Form einer Kerze gezogen.

55 [0012] Wasserstoffperoxid wird dem Rohwasser vorzugsweise im Überschuß zugesetzt. Die Dosierung von Was-

serstoffperoxid kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Dosierung kann derart erfolgen, dass die Konzentration von H_2O_2 im Rohwasser 2 bis 10 g/m³ beträgt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Wasseraufbereitungsanlage durchgeführt werden und wird nachfolgend beispielhaft erläutert.

5 [0014] Mechanisch geklärtes Rohwasser wird darin der Entkarbonisierungsanlage zugeführt. In getrennten Behandlungsstufen werden $FeClSO_4$, Calciumhydroxid und Flockungshilfsmittel zugesetzt. Der pH-Wert in der Entkarbonisierungseinheit beträgt etwa 10. Anschließend werden Wasser und Schlamm getrennt und der Schlamm in die Kalkmilcheinspeisung rückgeführt. Das aus der Entkarbonisierungsstufe kommende Rohwasser wird zur Verbesserung der Flockung erwärmt und der sauren Flockung zugeführt. Die Erwärmung kann beispielsweise auf eine Temperatur von etwa 20 bis 25 °C vorgenommen werden. Hier erfolgt in unterschiedlichen Stufen die Zugabe von $FeClSO_4$ und NaOH und Flockungshilfsmitteln. Der pH-Wert in dieser Einheit beträgt etwa 4. Hier erfolgt eine weitere Verringerung der Trübstoffe durch Einbindung organischer Bestandteile in die Eisenflocken. Durch den pH-Sprung in den sauren oder schwachsäuren Bereich im Ablauf werden Bakterien inaktiviert und zusammen mit den geflockten Stoffen ausgetragen. Nach Trennung des Rohwassers von den geflockten Stoffen wird dieses durch ein Kiesfilter geleitet.

10 [0015] Trübungsmessungen an verschiedenen Stufen der bisher erläuterten Aufbereitung zeigten, dass bereits die Entkarbonisierung eine Verringerung der Trübstoffe um etwa 90% schaffte. Die nachgeschaltete Fe(III)-Flockung und auch die Kiesfiltration senkten die Trübungswerte auf etwa 1% des Ausgangswerts. Die zweite Flockungsstufe setzte auch den DOC-Gehalt (dissolved organic carbon) weiter herab. Über die beiden Flockungsstufen wurde das DOC-Niveau um etwa 50% vermindert.

15 [0016] Dem aus dem Kiesfilter abfließenden Rohwasser wird Wasserstoffperoxid zugesetzt. Es erfolgt eine Durchmischung des Rohwassers mit H_2O_2 . Der Rohwasserstrom weist eine Konzentration von etwa 6mg/l H_2O_2 auf.

20 [0017] Das H_2O_2 enthaltende Wasser wird über erfindungsgemäße Kerzenfilter geleitet, bei denen der Katalysator in Form eines Geflechts um den Kerzenfilter herum angeordnet ist.

25 [0018] Die Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran ist derart eingestellt, daß das zu behandelnde Material eine Zeit von etwa 15 Sekunden benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

30 [0019] Der Abstrom aus den Kerzenfiltern wird zur Entsalzung über eine zweistufige Umkehrosmoseanlage und das entsalzte Wasser anschließend einem Permeatbecken zugeführt.

35 [0020] Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter erläutert.

BEISPIEL

[0021] In diesem Beispiel wird die Behandlung einer Kesselspeisewasseraufbereitung mit Kerzenfilter und zweistufiger Umkehrosmoseanlage wie in der Fig. 1 dargestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben.

35 [0022] Ein unmittelbar im Zulauf vor der Umkehrosmoseanlage befindlicher Kerzenfilter wurde mit einem erfindungsgemäß geeigneten Katalysator ausgerüstet. Die 105 Filterkerzen des Kerzenfilters waren mit einem Drahtgestrick aus einer Co-W-Cr-Legierung (55% Cobalt, 15% Wolfram, 20% Chrom) mit einer Maschenweite von etwa 5 mm überzogen.

40 [0023] Die Anlage befand sich zu Versuchsbeginn trotz Vorentkeimung mit Natriumhypochlorit und kurzer Reinigungsintervalle mit üblichen Reinigungsmitteln in einem stark verschmutzen Zustand, der in den nachfolgenden Tabellen als Druckdifferenz über dem Kerzenfilter oder der Umkehrosmoseanlage der Aufbereitungsanlage angegeben ist.

Zu Beginn des Versuchs		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,7
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,08	2,4
Reinigungsintervall	Wochen	3...4	3...4

50 [0024] Über eine Dosierpumpe wurde dem vorgereinigten Rohwasser Wasserstoffperoxid als 30%ige Lösung in einer Menge zugegeben, dass sich ein Redox-Potential von etwa 300 mV einstellte, dies entsprach einer Konzentration von 3 bis 6 g/m³ H_2O_2 im Rohwasserstrom. Nach einer Betriebszeit von sechs Wochen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ergab sich folgendes Bild:

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,25	2,5
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	keine	2,0

(fortgesetzt)

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Reinigungsintervall	Wochen	Reinigung	6

5

Nach 20 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,3
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	1,9
Reinigungsintervall	Wochen	8	16

10

Nach 30 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,1
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	keine
Reinigungsintervall	Wochen	8	Reinigung

15

20

[0025] Die Salzrückhaltung war im gesamten Versuchszeitraum größer als 98,5%.

[0026] Nach einer Versuchsdauer von 30 Wochen kann festgestellt werden, dass es durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt, auf Polymermembranen festhaftende Beläge zu beseitigen, was sich in der deutlichen Absenkung des Differenzdruckniveaus über der Umkehrosmose zeigt. Es gelingt ferner, die Neuverschmutzung soweit einzuschränken, dass sich die Durchsatzleistung zwischen den Reinigungsvorgängen für die Umkehrosmose mindestens vervierfacht. Es ist keine Beeinträchtigung der Trennleistung der Umkehrosmose zu beobachten, weshalb eine Verringering der Lebensdauer der Membranen bisher nicht absehbar ist. Schließlich kann auf den Einsatz wassergefährdender Stoffe zur Entkeimung verzichtet werden.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membranen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/oder dem Membranelement zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasserstoffperoxid kontinuierlich zuführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an Wasserstoffperoxid im Rohwasser auf 2 bis 10 g/m³ einstellt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man hinter der Zuführung von Wasserstoffperoxid in das aufzubereitende Rohwasser eine Mischkammer anordnet.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 6516

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)																			
X	DE 198 07 155 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. September 1999 (1999-09-09) * Seite 2, Zeile 34-38 * * Abbildung 1 * * Ansprüche 9,10 *	1,2,4	C02F1/44 C02F1/72 B01D61/00																			
A	WO 99 15256 A (BESEMER ARIE CORNELIS JETTEN JAN MATTHIJS (NL); BROENS LUTE (NL);) 1. April 1999 (1999-04-01) * Ansprüche 1,2,5 *	1-4																				
A	DE 31 34 050 A (KOEHLER CHEMIE DR FRANZ) 10. März 1983 (1983-03-10) * Ansprüche *	1-4																				
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 312 (C-523), 24. August 1988 (1988-08-24) & JP 63 080804 A (TORAY IND INC), 11. April 1988 (1988-04-11) * Zusammenfassung *	1-4																				
A	US 4 278 548 A (BETTINGER GEORGE E ET AL) 14. Juli 1981 (1981-07-14) * Anspruch 1 *	1-4	B01D C02F																			
A	DE 198 12 591 A (DEGUSSA) 30. September 1999 (1999-09-30) * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 68 * * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 50 *	1-4																				
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MÜNCHEN</td> <td>17. Oktober 2001</td> <td>Miebach, V</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td> <td style="width: 33%;">T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td> </tr> <tr> <td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td> <td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td> </tr> <tr> <td>A : technologischer Hintergrund</td> <td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td> <td>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>P : Zwischenliteratur</td> <td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	17. Oktober 2001	Miebach, V	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td> <td style="width: 33%;">T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td> </tr> <tr> <td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td> <td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td> </tr> <tr> <td>A : technologischer Hintergrund</td> <td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td> <td>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>P : Zwischenliteratur</td> <td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td> </tr> </table>			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer																				
MÜNCHEN	17. Oktober 2001	Miebach, V																				
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td> <td style="width: 33%;">T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td> </tr> <tr> <td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td> <td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td> </tr> <tr> <td>A : technologischer Hintergrund</td> <td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td> <td>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>P : Zwischenliteratur</td> <td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td> </tr> </table>			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument										
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																					
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																					
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																					
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument																					
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																					

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 6516

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19807155	A	09-09-1999	DE	19807155 A1	09-09-1999
			AU	2621399 A	06-09-1999
			WO	9942407 A1	26-08-1999
			EP	1056687 A1	06-12-2000
WO 9915256	A	01-04-1999	NL	1007086 C2	22-03-1999
			AU	9190198 A	12-04-1999
			WO	9915256 A1	01-04-1999
DE 3134050	A	10-03-1983	DE	3134050 A1	10-03-1983
JP 63080804	A	11-04-1988		KEINE	
US 4278548	A	14-07-1981	AT	16461 T	15-11-1985
			AU	534310 B2	19-01-1984
			AU	6152980 A	05-03-1981
			CA	1141049 A1	08-02-1983
			DE	3071232 D1	19-12-1985
			EP	0024875 A2	11-03-1981
			ES	494364 D0	16-04-1981
			ES	8103986 A1	01-07-1981
			GR	69913 A1	21-07-1982
			IL	60870 A	30-12-1983
			JP	56033009 A	03-04-1981
			PT	71714 A ,B	01-09-1980
			ZA	8005084 A	31-03-1982
DE 19812591	A	30-09-1999	DE	19812591 A1	30-09-1999
			EP	0945403 A1	29-09-1999
			US	6096226 A	01-08-2000

PROCESS FOR CLEANING CANDLE FILTERS AND MEMBRANE SYSTEMS**Description**

5 [0001] The invention pertains to a process for cleaning candle filters and membrane systems in the industrial purification of water using hydrogen peroxide.

[0002] In the purification of surface water to fully desalinated water, for instance in power plants, ever more frequently reverse osmosis devices are used for partial desalination. In this process microorganisms and macromolecular admixed materials contained in the natural water, which are used as flocculation adjuvants for the cleaning of natural water, lead to blocking of the separation membranes and the protective filter commonly connected in series. Macromolecular flocculation agents are for instance polyelectrolytes based on polyacrylamide, polyacrylate, polyethylene amine, and polyethylene oxide. As a result of the blocking of the separation membranes and the protective filter the throughput capacity goes down and the selectivity capacity deteriorates. This problem is described in *VGB KraftwerksTechnik* 8/99, 77-80.

[0003] It is known to use oxidising agents such as sodium hypochlorite or chlorine dioxide for the disinfection of natural water. These agents, however, must not get on the surfaces of membrane elements, since the oxidising action leads to a disintegration of the membranes, which consist for the most part of polymer raw materials. A prior disinfection with subsequent reduction of the oxidising agent therefore has only a limited effect, since a biological growth on and between the membranes, once started, is no longer affected.

[0004] Besides, these oxidising agents and their reaction products such as adsorbable organic halogens (AOX) are water contaminants.

30 [0005] Further it is known to add hydrogen peroxide in combination with silver salts to the natural water in reverse osmosis devices. However, in that case already after a short

duration of the treatment partial damage to the reverse osmosis membranes occurs, so that their selectivity capacity deteriorates and the working life is shortened.

[0006] It has also been attempted to add acidic, neutral, and alkaline, optionally 5 surfactants and enzymes-containing detergents to the natural water stream in order to remove the organic contaminations. This, however, only leads to a passing improvement of the throughput capacity. Tightly adhering deposits, such as are generated above all by flocculation adjuvants, cannot be removed in this way.

10 [0007] DE 198 07 155 A1 concerns a process for cleaning waste water by combination of a homogeneous catalytic oxidation by means of hydrogen peroxide with a membrane separation process. The membrane is used for a so-called nanofiltration, wherein a so-called treated waste water is obtained as permeate. DE 196 10 345 C1 concerns a catalyst for oxidation of waste water contaminations in the presence of hydrogen 15 peroxide. The catalyst is obtained by thermal treatment of a mass consisting of cobalt, nickel, tungsten, and chromium, which optionally may contain further metals. This catalyst can be present in the form of wire, sheet, chips or powder.

[0008] The invention has for its object to provide a process for the treatment of natural 20 water, with which deposits from organic, macromolecular compounds contained in the natural water and/or biomass on filters and separation membranes can be removed from filters or membrane elements in a simple manner. Further, the new formation of such deposits should be delayed or prevented entirely.

25 [0009] This problem is solved by a process for cleaning candle filters and membrane systems in the industrial purification of water using hydrogen peroxide, in which process a fixed catalyst is mounted immediately in advance of a filter element or a membrane element and hydrogen peroxide is added to the water stream to be purified in advance of the catalyst.

30 [0010] The essential characteristic of the process according to the invention is that the catalyst is mounted in the immediate vicinity of the otherwise known filters and/or

membrane elements. The catalyst can for instance be mounted in the form of netting or a mesh around the filter element. In the case of a membrane system the catalyst should be mounted immediately in advance of same. In any case, the mounting of the catalyst must take place such that at the site of the possible contamination sufficient hydroxyl 5 radicals are made available to bring about the removal of deposits or preventive action desired according to the invention. On the other hand, the catalyst must not directly adjoin the membrane, since otherwise the released hydroxyl radicals would attack the membrane. For definition of the distance of the catalyst from the reverse osmosis membrane for instance a time of about 15 seconds should be taken into consideration, 10 which the material to be treated needs to get from the catalyst to the membrane.

[0011] Suitable catalysts according to the invention are such as can release hydroxyl radicals, such as metal catalysts, from hydrogen peroxide. Suitable metal catalysts according to the invention can be heavy metal catalysts or catalysts of metal alloys. A 15 suitable catalyst consists for instance of a Co-W-Cr-alloy, in particular 10 to 60 mass% cobalt, 5 to 50 mass% nickel, 5 to 20 mass% tungsten, and 5 to 25 mass% chromium. The catalyst can be present in the form of a mesh having a mesh width of about 5 mm. To achieve the desired action according to the invention this mesh is drawn over a filter in the form of a candle.

20 [0012] Hydrogen peroxid is preferably added in excess to the natural water. The dosing of hydrogen peroxide can take place continuously or discontinuously. The dosing can take place such that the concentration of H_2O_2 in natural water is 2 to 10 g/m³.

25 [0013] The process according to the invention can be carried out in a water purification device and is elucidated in the example below.

[0014] Therein mechanically clarified natural water is fed to the decarbonisation device. In separated treatment steps $FeClSO_4$, calcium hydroxide, and flocculation adjuvant are 30 added. The pH-value in the decarbonisation unit is about 10. Next, water and sediment are separated and the sediment is returned to the lime milk feed. The natural water emerging from the decarbonisation step is heated to improve the flocculation and fed to

the acidic flocculation. The heating can for instance be carried out at a temperature of about 20 to 25°C. Here at different stages the addition of FeCl_3SO_4 and NaOH and flocculation adjuvants takes place. The pH-value in this unit is about 4. Here a further reduction of the turbidities takes place by binding organic ingredients in the iron flakes.

5 As a result of the pH-leap in the acidic or weakly acidic range in the discharge bacteria are inactivated and discharged together with the flocculated substances. After the natural water is separated from the flocculated substances, it is led through a rubble filter.

10 [0015] Turbidity measurements at different stages of the purification elucidated so far showed that the decarbonisation already produced a reduction of the turbidities of about 90%. The Fe(III) -flocculation connected in series and also the rubble filtration lowered the turbidity values to about 1% of the starting value. The second flocculation step reduced the DOC (dissolved organic carbon) content further also. Over the two 15 flocculation stages the DOC-level was reduced by about 50%.

[0016] To the natural water flowing out of the rubble filter hydrogen peroxide is added. An admixture of the natural water with H_2O_2 takes place. The natural water stream has a concentration of about 6mg/l H_2O_2 .

20 [0017] The H_2O_2 containing water is passed over candle filters according to the invention, where the catalyst is mounted in the form of a mesh around the candle filter.

25 [0018] The distance of the catalyst from the reverse osmosis membrane is set such that the material to be treated needs a time of about 15 seconds to get from the catalyst to the membrane.

[0019] The discharge from the candle filters is fed to a two-stage reverse osmosis device for desalination and the desalinated water is next fed to a permeate vessel.

30 [0020] The invention is further elucidated by the following example.

EXAMPLE

[0021] In this example the treatment of a boiler feed water purification with candle filter and two-stage reverse osmosis device as represented in Fig. 1 according to the process 5 according to the invention is described.

[022] A candle filter to be found in the entrance immediately in advance of the reverse osmosis device was equipped with a suitable catalyst according to the invention. The 105 filter candles of the candle filter were covered with a wire netting made of a Co-W-Cr-alloy (55% cobalt, 15% tungsten, 20% chromium) with a mesh width of about 5 mm. 10

[0023] Despite pre-disinfection with sodium hypochlorite and short cleaning intervals with conventional detergents, the installation at the start of the experiment was in a strongly contaminated state, which in the Tables below is indicated as pressure 15 difference over the candle filter or the reverse osmosis device of the purification device.

At the start of the experiment		candle filter	reverse osmosis
pressure difference before cleaning	bar	0.5	2.7
pressure difference after cleaning	bar	0.08	2.4
cleaning interval	weeks	3...4	3...4

[0024] Via a dosing pump hydrogen peroxide was added to the precleaned natural water as a 30% solution in an amount tailored to a redox potential of about 300 mV, this 20 corresponded to a concentration of 3 to 6 g/m³ H₂O₂ in the natural water stream. After a working time of six weeks according to the process according to the invention the following picture resulted:

After six weeks		candle filter	reverse osmosis
pressure difference before cleaning	bar	0.25	2.57
pressure difference after cleaning	bar	none	2.0
cleaning interval	weeks	cleaning	6

After 20 weeks		candle filter	reverse osmosis
pressure difference before cleaning	bar	0.5	2.3
pressure difference after cleaning	bar	0.06	1.9
cleaning interval	weeks	8	16

After 30 weeks		candle filter	reverse osmosis
pressure difference before cleaning	bar	0.5	2.1
pressure difference after cleaning	bar	0.06	none
cleaning interval	weeks	8	cleaning

[0025] The salt retention in the overall period of time of the experiment was more than
 5 98.5%.

[0026] After a duration of the experiment of 30 weeks it can be concluded that by the process according to the invention one succeeds in removing deposits adhering to polymer membranes, which is shown in the obvious lowering of the pressure difference
 10 level over the reverse osmosis. One further succeeds in limiting new contamination to such an extent that the throughput capacity between the cleaning operations for the reverse osmosis is increased at least fourfold. No impairment of the selectivity capacity of the reverse osmosis is to be observed, as a result of which a reduction of the lifetime of the membranes until now has not been foreseeable. Finally, the use of substances for
 15 disinfection which are dangerous to water can be omitted.

CLAIMS

1. Process for cleaning candle filters and membrane systems in the industrial purification of water using hydrogen peroxide, characterised in that a fixed catalyst is mounted directly in advance of a filter or a membrane element and hydrogen peroxide is added to the water stream to be purified in advance of the catalyst and/or the membrane element.
5
2. Process according to claim 1, characterised in that hydrogen peroxide is fed continuously.
10
3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that the concentration of hydrogen peroxide in natural water is set at 2 to 10 g/m³.
- 15 4. Process according to any one of claims 1 - 3, characterised in that after the feeding of hydrogen peroxide to the natural water to be purified a mixing chamber is mounted.

* * * * *